

ACTINIC-RADIATION-CURING COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

Patent number: JP9012614
 Publication date: 1997-01-14
 Inventor: ABE TETSUYA; YOSHIOKA RITSUKO; YOKOSHIMA MINORU
 Applicant: NIPPON KAYAKU CO LTD
 Classification:
 - International: C08F2/50
 - european:
 Application number: JP19950185086 19950629
 Priority number(s):

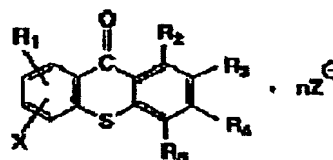
Also published as:

 JP9012614 (

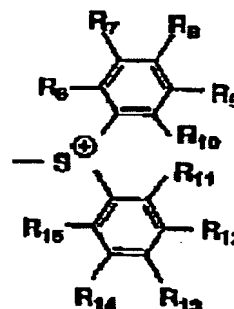
Abstract of JP9012614

PURPOSE: To obtain an actinic-radiation-curing composition free from any amine compound by mixing an ethylenically unsaturated compound with a photopolymerization initiator prepared by introducing a specified sulfonium salt group into a thioxanthone compound.

CONSTITUTION: An ethylenically unsaturated compound (A) is mixed with a photopolymerization initiator comprising a sulfonium salt (B) of formula I [wherein R1 to R5 are each H, OH, a 1-15C aliphatic group, a halogen, a group of formula II or the like; (n) is 1-4; (Z) is a group of the formula: MQ1 or MQp-1 (OH) (wherein M is P, B, As or the like; Q is a halogen; and (p) is 4-6); X is a group of formula II (wherein R6 to R15 are each H, a halogen, an alkoxy, a 1-20C aliphatic group, phenyl, thiophenoxy or the like)] to obtain an actinic-radiation-curing composition. This composition is freed from any amine compound, is therefore lowly odorous and has excellent curability. The component A is exemplified by a hydroxyalkyl (meth)acrylate or (meth) acrylamide. The component B is obtained by condensing a thioxanthone compound with a diphenyl sulfoxide compound.



I



II

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-12614

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/50	MDN		C 0 8 F 2/50	MDN

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-185086

(22) 出願日 平成7年(1995) 6月29日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 安倍 哲也

埼玉県与野市上落合1090

(72) 発明者 吉岡 律子

埼玉県北葛飾郡栗橋町伊坂1691-10

(72) 発明者 横島 実

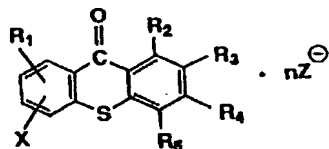
茨城県取手市井野2291

(54) 【発明の名称】 エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【目 的】 硬化性に優れ、硬化塗膜の光沢が良好で、硬化塗膜の臭気が少なく、優れた物性の硬化物を得ることができるエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物の提供。

【構 成】 エチレン性不飽和基含有化合物 (A) と式【化1】



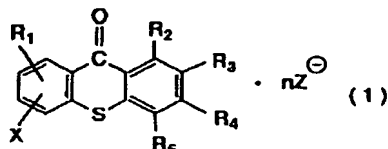
で示されるスルホニウム塩からなる光重合開始剤 (B) を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

1

【特許請求の範囲】

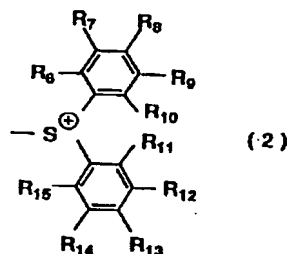
【請求項1】エチレン性不飽和基含有化合物(A)と下記式(1)

【化1】



(式中、Xは式(2)で示される基

【化2】



(式中R₇、R₁₁は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、C₁~C₁₀の構造中に、水酸基、エーテル基、エステル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基あるいはアリル基を有しても良い脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基、チオフェノキシ基、のいずれかから選択された基である。)

R₁、R₅は、それぞれ水素原子、水酸基、C₁~C₁₁の脂肪族基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、エステル基、フェニル基および式(2)で示される基から選択された基であり、nは1~4、Zは式(3)または式(4)

MQ, (3)

MQ_{n-1} (OH) (4)

(式中、Mは、リン原子、ホウ素原子、ヒ素原子またはアンチモン原子であり、Qはハロゲン原子であり、Pは4~6の整数である。)で示される。)で示されるスルホニウム塩からなる光重合開始剤(B)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項2】請求項1記載の組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレン性不飽和基含有化合物(A)と特定の構造を有するスルホニウム塩からなる光重合開始剤(B)を含有してなるエネルギー線の照射により重合が可能なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】光ラジカル重合性組成物は、印刷インキ、塗料、コーティング、液状レジストインキ等の分野

2

において、省エネルギー、省スペース無公害性等の要請から盛んに研究され、実用化されてきている。これら光ラジカル重合性組成物は、その多くは、エチレン性不飽和基含有化合物と光ラジカル重合開始剤と光ラジカル重合促進剤としてのアミン化合物からなるものが多い。得に印刷インキなどでは着色顔料を多く使用する関係で光ラジカル重合開始剤としてチオキサントン系化合物が多く使用されており、このチオキサントン系化合物は、水素引き抜き型の光ラジカル重合開始剤であり、促進剤としてアミン化合物を併用している。

【0003】

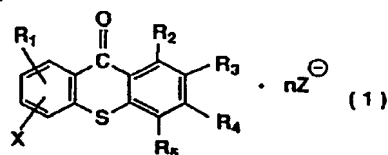
【発明が解決しようとする課題】光ラジカル重合開始剤としてチオキサントン系化合物を使用する場合、促進剤としてアミン化合物を使用する必要がある。アミン化合物の多くが臭気が強く印刷インキの生産や使用時に問題となっている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、チオキサントン系化合物に特定のスルホニウム塩基を導入してなる光重合開始剤を用いることにより促進剤としてのアミン化合物を併用しなくてもエネルギー線(例えば、紫外線、電子線、X線等)を照射することにより硬化性の良好な臭気の少ないエネルギー線硬化性組成物を提供することに成功した。すなわち、本発明は、エチレン性不飽和基含有化合物(A)と下記式(1)

【0005】

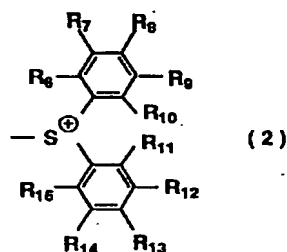
【化3】



【0006】(式中、Xは式(2)で示される基

【0007】

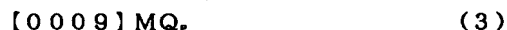
【化4】



【0008】(式中R₇、R₁₁は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、C₁~C₁₀の構造中に、水酸基、エーテル基、エステル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、あるいはアリル基を有し

でも良い脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基、チオフェノキシ基、のいずれかから選択された基である。)

$R_1 \sim R_n$ は、それぞれ水素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_{11}$ の脂肪族基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、フェニル基、及び式(2)で示される基から選択された基であり、 n は1~4、 Z は式(3)または式(4)



[0010] (式中、 M はリン原子、ホウ素原子、ヒ素原子またはアンチモン原子であり、 Q はハロゲン原子であり、 P は4~6の整数である。)で示される。}で示されるスルホニウム塩からなる光重合開始剤(B)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

[0011] 本発明で用いるエチレン性不飽和基含有化合物(A)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類;エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのモノまたはジ(メタ)アクリレート類; N 、 N -ジメチル(メタ)アクリルアミド、 N -メチロール(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類; N 、 N -ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキル(メタ)アクリレート類;ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコールまたは、これ等のエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシドの付加物の多価(メタ)アクリレート類;フェノキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートおよび、これ等のフェノール類のエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物などの(メタ)アクリレート類;グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジリイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート類;およびメラミン(メタ)アクリレート等の反応性単量体、

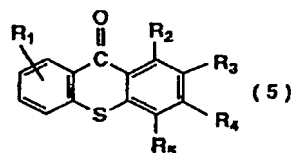
[0012] エポキシ樹脂(例えば、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、ポリブタンジエン変性エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラックエポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂等)と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート、上記エポキシ(メタ)アクリレートに多塩基酸無水物(例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、

ヘキサヒドロ無水フタル酸等)を反応させたカルボン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート、ポリオール成分(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ジメチロールベンゼン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等)と酸成分(例えば、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の2塩基酸あるいは、2塩基酸無水物等)の反応物であるポリエステルポリオールの(メタ)アクリル酸エステルあるいは、ポリオール(例えば、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等)と有機ポリイソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等)と水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)の反応物であるウレタン(メタ)アクリレート等の反応性オリゴマー等を挙げることができる。

[0013] 本発明で用いる一般式(1)で示されるスルホニウム塩からなる光重合開始剤(B)としては、例えば一般式(5)

[0014]

[化5]



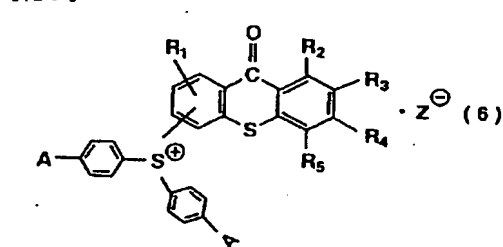
[0015] (式中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ水素原子、水酸基、 $C_1 \sim C_{11}$ の脂肪族基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、エステル基、フェニル基から選択された基である。)で表わされるチオキサントン系化合物と置換または非置換ジフェニルスルホキシド化合物を公知のスルホニウム塩の生成反応を利用する方法(以下1)法という)、2)相当する置換及び非置換のスルホニウム塩をあらかじめ合成し、その後、置換基を交換、導入する方法(以下2)法という)のいずれかにより合成することができる。先ず1)法を具体的に説明すると式(5)で表されるチオキサントン系化合物(具体例としては、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジプロピルトチオキサントン、2-イソプロピルトチオキサントン、4-イソプロピルトチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロボキシチオキ

5

サントン、2-ヒドロキシ-3, 4-ジメチルチオキサントン、1-メトキシチオキサントン、2-メトキシチオキサントン、3-メトキシチオキサントン、4-メトキシチオキサントン、1-メチル-4-ヒドロキシチオキサントン、1-メチル-4-クロロチオキサントン、1, 2-ジメチル-4-クロロチオキサントン、1, 3-ジメチル-4-クロロチオキサントン、2, 3, 4-トリメチルチオキサントン、3-ニトロチオキサントン、3-エトキシチオキサントン、1, 3, 4-トリメチル-2-オキシカルボニルメチルチオキサントン、2-オキシカルボニルメチル-4-メチルチオキサントン、2-フェニルチオキサントン、1-カルボニルオキシメチルチオキサントン、1-カルボニルオキシエチル-3-ニトロチオキサントン、1-カルボニルオキシエチル-3-エトキシチオキサントン等を挙げることができる。)と置換または非置換ジフェニルスルホキシド化合物(例えば、ジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、2, 2'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4, 2'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジブロムジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホキシド、2, 2', 4, 4'-テトラクロロジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジエチルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジエチルジフェニルスルホキシド、4-メチルチオジフェニルスルホキシド、4-フェニルチオジフェニルスルホキシド等)を公知の方法、例えば脱水剤(例えば、五酸リン、濃硫酸、無水酢酸等)中で、常温~100℃で縮合反応を行ない、次いで、これらの反応液を式(3)又は

(4)(例えば、NaSbF₆、NaPF₆、NaAsF₆、NaBF₄、NaSbF₆・OH、KSbF₆、KPF₆、KAsF₆、KSbF₆・OH等)の水溶液に滴下し、スルホニウム塩を得ることができる。

【0016】2)法を具体的に説明すると、1)法で合成したスルホニウム塩、例えば式(6)

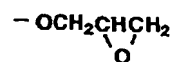


6

【0018】(但し、式中、R₁、R₂は、式(5)中のR₁、R₂と同一で、Aはハロゲン原子、Zは前記式(3)または式(4)で示される。)で示される化合物等の公知の方法、例えば、塩基性化合物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等)の存在下、大過剰のモノ又はポリアルコール類(例えば、メタノール、エタノール、カルビトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 4-ブタンジオール、グリシドール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリルアルコール等)を室温~150℃で、必要に応じて、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の存在下反応させることにより、前記ハライド化合物のハライド部が例えば、

【0019】

【化7】



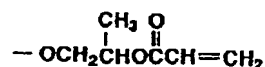
【0020】

【化8】



【0021】

【化9】



【0022】

【化10】



【0023】等の置換基に変換されたスルホニウム塩を得ることかできる。一般式(1)で示される化合物の代表例としては次表1、表2の化合物を挙げることかできるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

【表1】

No.	$R_1 \sim R_6$	Z^\ominus	n	X
				$R_8 \sim R_{15}$
1	$R_1, R_2, R_4 = H$ $R_3, R_5 = C, H_2$	PF_6^\ominus	1	$R_8, R_{15} = F$ $R_6, R_7, R_9 \sim R_{12}, R_{14}, R_{15} = H$
2	$R_1 = X, R_2, R_4 = H$ $R_3, R_5 = C, H_2$	SbF_6^\ominus	2	$R_8 \sim R_{15} = H$
3	$R_3 = (CH_2)_{11}CH_3$ $R_1, R_2, R_4, R_5 = H$	SbF_6^\ominus	1	$R_8, R_{15} = F$ $R_6, R_7, R_9 \sim R_{12}, R_{14}, R_{15} = H$
4	$R_3 = (CH_2)_{11}CH_3$ $R_1, R_2, R_4, R_5 = H$	PF_6^\ominus	1	$R_7, R_{14} = -OCH_2 \underset{\text{O}}{\underset{ }{CH}} CH_2$ $R_8, R_9 \sim R_{13}, R_{15} = H$
5	$R_3 = (CH_2)_{11}CH_3$ $R_1, R_2, R_4, R_5 = H$	SbF_6^\ominus	1	$R_8 \sim R_{15} = H$
6	$R_3 = Cl$ $R_1, R_2, R_4, R_5 = H$	SbF_6^\ominus	1	$R_8, R_{15} = OCH_3$ $R_6, R_7, R_9 \sim R_{12}, R_{14}, R_{15} = H$
7	$R_1, R_2 = X,$ $R_3 = -CH(CH_2)_2$ $R_4, R_5 = H$	SbF_6^\ominus	3	$R_8 \sim R_{15} = H$
8	$R_1, R_2, R_4 = H$ $R_3 = Cl, R_5 = OC, H_7$	PF_6^\ominus	1	$R_8 \sim R_{15} = H$
9	$R_1, R_2, R_4 = H$ $R_3 = Cl, R_5 = OC, H_7$	PF_6^\ominus	1	$R_8, R_{15} = OCH_2 CH_2 \overset{O}{\underset{ }{OC}} CH = CH_2$ $R_6, R_7, R_9 \sim R_{12}, R_{14}, R_{15} = H$

[0025]

[表2]

No.	R ₁ ~ R ₅	Z [⊖]	n	X	
				R ₆ ~ R ₁₅	
10	R ₁ = X, R ₂ , R ₃ , R ₄ = H R ₅ = Cl, R ₆ = OC ₂ H ₅	SbF ₆ [⊖]	2	R ₆ , R ₁₃ = Cl R ₇ , R ₈ , R ₉ ~ R ₁₁ , R ₁₄ , R ₁₅ = H	
11	R ₁ , R ₄ = H R ₂ , R ₃ = CH ₃ R ₅ = Cl	PF ₆ [⊖]	1	R ₆ , R ₁₃ = OCH ₃ , CH ₂ OH R ₇ , R ₈ , R ₉ ~ R ₁₁ , R ₁₄ , R ₁₅ = H	
12	R ₁ , R ₄ = H R ₂ , R ₃ = CH ₃ R ₅ = Cl	SbF ₆ [⊖]	1	R ₆ , R ₁₃ = CH ₃ R ₇ , R ₈ , R ₉ ~ R ₁₁ , R ₁₄ , R ₁₅ = H	
13	R ₁ , R ₄ = H R ₂ , R ₃ = CH ₃ R ₅ = OCCH ₃	PF ₆ [⊖]	1	R ₆ , R ₁₃ = Br R ₇ , R ₈ , R ₉ ~ R ₁₁ , R ₁₄ , R ₁₅ = H	
14	R ₁ , R ₄ = H R ₂ , R ₃ = CH ₃ R ₅ = OCCH ₃	SbF ₆ [⊖]	1	R ₆ , R ₁₃ = F R ₇ , R ₈ , R ₉ ~ R ₁₁ , R ₁₄ , R ₁₅ = H	
15	R ₁ , R ₂ , R ₃ = H R ₄ = COOC ₂ H ₅ R ₅ = OC ₂ H ₅	SbF ₆ [⊖]	1	R ₆ ~ R ₁₅ = H	

本発明の硬化性組成物は、エチレン性不飽和基含有化合物(A)100重量部に対して通常は0.1~20重量部、より好ましくは0.5~10重量部の前記の式

(1)で示される光重合開始剤(B)を必須成分とするが適当な割合は、エチレン性不飽和基含有化合物やエネルギー線の種類、照射量、所望の硬化時間、塗膜厚などさまざまな要因を考慮することによって決定される。本発明の硬化性組成物は、混合、溶解あるいは混練等の方法により調製することができる。

【0028】本発明の硬化性組成物は、紫外線等のエネルギー線を照射することにより0.1秒~数分後に指触乾燥状態あるいは溶媒不溶性の状態に硬化することができる。本発明の組成物には、更に必要に応じて、顔料、染料、充填剤、帯電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整

剤、光安定剤、あるいは、更に芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、各種ビニルエーテル類等のカチオン重合性化合物を混合して用いることができる。本発明の組成物は金属、木材、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック、紙製品等に使用することができる。さらに本発明の具体的な用途としては、塗料、コーティング剤、インキ、レジスト、液状レジスト接着剤、成形材料、注型材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め剤等が挙げられる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中の部は、重量部である。

【0028】(式(1)で表されるスルホニウム塩の合

合成例1

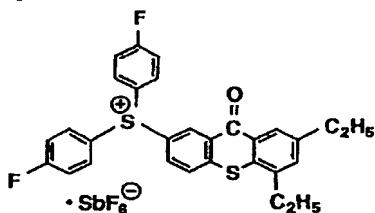
2, 4-ジエチルチオキサントン38.4部、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド23.8部、無水酢酸100部及びメタンスルホン酸398部を仕込み、25℃で攪拌しながら約8時間反応を行ない、次いで、この反応混合物をNaSbF₆の水溶液619.9部 *

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	48.10	48.02
水素	3.25	3.20
イオウ	8.89	8.84
アンチモン	16.71	16.78
フッ素	20.99	20.95

この製造方法に基づいて、構造式

【0029】

【化11】



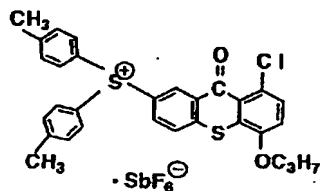
【0030】のスルホニウム塩を得た。

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	47.84	47.80
水素	3.52	3.48
イオウ	8.57	8.51
アンチモン	16.20	16.15
フッ素	15.15	15.12
塩素	4.72	4.70

この製造方法に基づいて、構造式

【0032】

【化12】



元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	57.49	57.53
水素	3.99	3.96
イオウ	10.95	10.97
リン	5.28	5.30
フッ素	19.52	19.50

この製造方法に基づいて、構造式

【0034】

* (水582.8部にNaSbF₆ 37.1部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した黄色の固体をろ過、水及びエチレンエーテルで洗浄した。黄色の固体が93.0部得られた。生成物の融点は81.1~87.9℃で元素分析値は次のとおりであった。

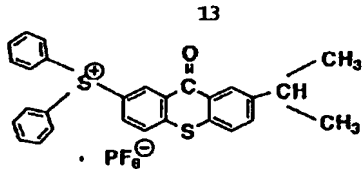
※【0031】合成例2. 1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン6.1部、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホキシド46.1部、無水酢酸200部、及びメタンスルホン酸796部を仕込み、25℃で約8時間反応させ、次いで反応混合物をNaSbF₆の水溶液862.8部(水810.6部にNaSbF₆を51.7部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した黄色の固体をろ過し、水及びエチルエーテルで洗浄した。黄色の固体が135.6部得られた。生成物の融点は、105.2~111.0℃で元素分析値は、次のとおりであった。

★【0033】のスルホニウム塩を得た。

合成例3. 2-イソプロピルチオキサントン50.8部、ジフェニルスルホキシド40.4部、無水酢酸200部及びメタンスルホン酸796部を仕込み、25℃で約8時間反応させ、次いで反応混合物をNaPF₆の水溶液560部(水526.4部にNaPF₆ 33.6部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した黄色の固体をろ過、水及びエチルエーテルで洗浄した。黄色の固体が105.1部得られた。生成物の融点は、79.

40 1~85.7℃で元素分析値は、次のとおりであった。

【化13】



【0035】のスルホニウム塩を得た。

【0036】合成例4. 合成例1で得た化合物40部、水酸化ナトリウム4.0部、エチレングリコール200部を仕込み、室温で24時間反応し、その後、水中に注ぎ込み析出した黄色の固体をろ過し、乾燥し常温で固体の*

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	48.31	48.26
水素	4.10	4.05
イオウ	8.07	8.05
アンチモン	15.30	15.29
フッ素	14.33	14.31

実施例1~4、比較例1、2

表3に示す配合組成(数値は重量部である。)に従ってエネルギー線硬化性組成物を配合し、混合溶解した。これを、紙の上に3μの厚さに塗布して高圧水銀灯(80w/cm²)で8cmの路離から紫外線を照射し、硬化させた。調整された組成物の指触乾性、硬化塗膜の光沢、臭気について試験した。それらの結果を表3に示す。

【0039】指触乾性: 指触乾燥するまでの照射量(mJ/cm²)を測定した。

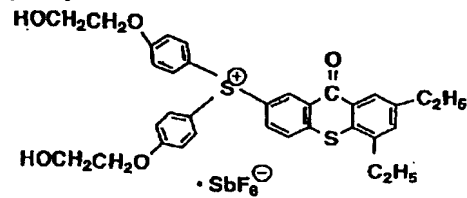
光沢: 指触乾燥するまでの照射量(mJ/cm²)を照※

14

* 生成物を得た。生成物の構造式は下記のものであり、元素分析の結果は計算値にほぼ一致した。

【0037】

【化14】



【0038】

※ 射した後、硬化塗膜の表面を目視判定した。

○・・・光沢が良好である

△・・・ややくもりがある

×・・・全く光沢がない

臭気: 塗布面に指触乾燥するまでの照射量(mJ/cm²)を照射した後、硬化塗膜の表面の臭気を観察した。

○・・・全く臭気がない

△・・・わずかに臭気がある

×・・・臭気がある

【0040】

【表3】

表3

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
合成例1で得た光重合開始剤	3					
合成例2で得た光重合開始剤		3				
合成例3で得た光重合開始剤			3			
合成例4で得た光重合開始剤				3		
KAYARAD R-114 *1	20	20	20	20	20	20
トリメチロールプロパントリアクリレート						
リレート	10	10	10	10	10	10
KAYARAD 551 *2	50	50	50	50	50	50
ポリエチレングリコールジアクリレート	20	20	20	20	20	20
2,4-ジエチルチオキサントン					3	3
N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル					1	—
指触乾性(mJ/cm ²)	70	70	100	70	107	—
光沢	○	○	○	○	○	—
臭気	○	○	○	○	△	—

【0041】注) *1 KAYARAD R-114: 日本化薬(株)製、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルのジアクリレート。

*2 KAYARAD R-551: 日本化薬(株) 50

製、ビスフェノールAのエチレンオキサイド平均4モル付加物のジアクリレート。

表3の結果から明らかなように、本発明のエネルギー線硬化性組成物は、アミン化合物を併用しなくても硬化性

15

に優れ、硬化塗膜の光沢が良好であり、硬化塗膜の臭気も小さい。

【0042】

(9)

16

特開平9-12614

【発明の効果】本発明のエネルギー線硬化性組成物は、硬化性に優れ、硬化塗膜の光沢が良好であり、硬化塗膜の臭気も小さく、優れた物性の硬化物をあたえる。